Über die Einwirkung primärer und sekundärer Amine

auf

Phosphoroxychlorid

und

Äthoxylphosphoroxychlorid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

ERNST RATZLAFF

aus Köslin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

ROSTOCK.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1901.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0152

Einleitung.

A. Michaelis hat durch Einwirkung von Aminen auf Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid eine Reihe interessanter Verbindungen dargestellt, die er N-Phosphine bezüglich N-Phosphinoxyle nannte.

Dieselben sind teils flüssige, teils feste krystalline Körper, einzelne derselben durch einen aromatischen, stark an Kampher oder Pfeffermünz erinnernden Geruch ausgezeichnet.

In Folgendem sei es mir gestattet, eine kurze Übersicht über diese Körper und ihre verschiedene Bildungsweise zu geben. Die Reaktion zwischen den Halogenverbindungen des Phosphors und einem primären oder sekundären Amin tritt stets in der Weise ein, dass die drei Chloratome der ersteren ganz oder teilweise mit Amin- oder Imin-Wasserstoffatomen der Amine als Salzsäure austreten, und eine Vereinigung anorganischer Reste ($POCl_2$—, POCl=, PO≡; PCl_2—, PCl=, P≡) mit organischen Resten (RNH—, RN=, R_2N—) stattfindet. Da sowohl in den primären wie in den sekundären Aminen stets ein Wasserstoffatom der Amin- oder Imin-Gruppe ersetzt wird, wurde infolge der hierdurch bedingten direkten Bindung des Stickstoffs an Phosphor die ganze Klasse dieser Verbindungen zum Unterschiede von Verbindungen des Phosphors mit anderen organischen Radikalen „N-Phosphine“ genannt.

Während nun die Imingruppe nur ein ersetzbares Wasserstoffatom zeigt, haben wir in der Amingruppe

deren zwei, sodass der Eintritt einatomiger wie zweiatomiger organischer Reste erfolgen kann. Im letzteren Sinne geschieht der Eintritt nach folgender von A. Michaelis und Schröter[1] angegebenen Gleichung bei Anwendung von salzsaurem Anilin:

$$C_6H_5NH_2HCl + PCl_3 = C_6H_5N:PCl + 3\,HCl.$$

Aus dem hier entstandenen Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PCl$ wird dann durch weitere Einwirkung von Anilin Phosphazobenzolanilid $C_6H_5N:PNHC_6H_5$ gebildet. Von den, diesen beiden Körpern entsprechenden, Oxyphosphazo-Verbindungen wurde das Oxyphosphazobenzolchlorid[2] $C_6H_5N=POCl$ analog der oben angeführten Gleichung von Nathansohn dargestellt, während das Oxyphosphazobenzolanilid von Michaelis und Silberstein[3] durch Einwirkung von 2 Mol. salzsaurem Anilin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid gewonnen wurde:

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + 5\,HCl.$$

Durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 1 Mol. salzsaures Anilin oder Toluidin erhielten dagegen Michaelis und Schulze[4] primäre Derivate des Phosphoroxychlorids mit einatomigen Aminresten:

$$C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = C_6H_5NHPOCl_2 + 2\,HCl.$$

Ebenso kann man bei den Umsetzungen des Phosphoroxychlorids mit Aminbasen selbst stets beobachten, dass immer einatomige Reste derselben in Reaktion treten.

Im Phosphoroxychlorid kann, wie schon oben bemerkt, ein Ersatz der Chloratome ganz oder teilweise stattfinden. Derselbe ist abhängig von dem Charakter der betreffenden Amine, da die Einwirkung dieser bei den aromatischen,

---

[1] Ber. XXVII, 491.
[2] Nathanson, Inaug.-Diss. Rostock 1897.
[3] Ber. XXIX, 716.
[4] Schulze, Inaug.-Diss. Rostock 1894.

aliphatischen, primären und sekundären Aminen verschieden ist; beachtenswert ist hierbei auch, dass durch eine verschiedene Ausführung der Versuche neben der Bildung eines primären, die eines sekundären N-Oxychlorphosphins, oder tertiären N-Phosphinoxydes herbeigeführt werden kann. Nachstehende drei Gleichungen mögen beispielsweise die erwähnten drei Umsetzungen veranschaulichen:

I. $POCl_3 + 2(C_2H_5)_2NH = POCl_2N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH\,HCl;$

II. $POCl_3 + 4\,C_3H_7NH_2 = POCl(NHC_3H_7)_2 + 2\,C_3H_7NH_2\,HCl;$

III. $POCl_3 + 6\,C_6H_5NH_2 = PO(NHC_6H_5)_3 + 3\,C_6H_5NH_2\,HCl.$

In Gleichung III wird hier die Bildung eines tertiären N-Phosphinoxydes gezeigt, die bei aromatischen Aminen sehr leicht erfolgt.

Das Phosphorsäureanilid $PO(NHC_6H_5)_3$ wurde schon im Jahre 1857 von Schiff[1] dargestellt, 1885 von A. Michaelis und v. Soden[2] einer genaueren Untersuchung unterzogen und von ihnen eine modifizierte Darstellungsweise angegeben. Die Verbindung wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt und stellte alsdann farblose, stark lichtbrechende Krystalle des rhombischen Systems vor.

Von A. Michaelis in Gemeinschaft mit Rudert[3] und Werner[4] wurde das Phosphorsäuretoluid $PO(NHC_6H_4CH_3)_3$ und das Tripiperidinphosphinoxyd $PO(NC_5H_{10})_3$ dargestellt.

Eine mit der erst genannten Substanz isomere Verbindung, das Tribenzylaminphosphinoxyd $PO(NHCH_2C_6H_5)_3$

[1] Ann. 101, 303.
[2] Ann. 229, 335.
[3] Rudert, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[4] Ber. XXVIII, 1017.

wurde in neuerer Zeit von Schroembgens[1] erhalten und ist besonders deshalb interessant, weil das angewandte Amin zugleich aromatischen und aliphatischen Charakter trägt. Die Versuche, tertiäre N-Phosphine oder N-Phosphinoxyde mit rein aliphatischen Aminen zu gewinnen, gaben stets zähe Massen, aus denen sich kein einheitlicher Körper isolieren liess. Nur vom Diäthylamin ist das tertiäre Phosphinoxyd von Michaelis und Werner dargestellt worden.

Von sekundären aromatischen N-Oxychlorphosphinen erhielten A. Michaelis und v. Soden[2] das Dianilido-N-Oxychlorphosphin $POCl(NHC_6H_5)_2$, Rudert[3] das Di-ortho-Toluidooxychlorphosphin und Di-para-Toluidooxychlorphosphin $POCl(NHC_6H_4CH_3)_2$ bei Anwendung von überschüssigem Phosphoroxychlorid entsprechend obenstehender Gleichung II, neben zugleich gebildeten tertiären Verbindungen. Diese Chlorphosphine wurden aber nicht im reinen Zustande isoliert, da man annahm, dass sie sich zersetzten, sondern aus ihnen durch Behandeln mit Wasser und Natronlauge die Natriumsalze der entsprechenden Säuren und aus diesen durch Zusatz von Salzsäure die Säuren selbst erhalten.

$$O=P\begin{cases}OH\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} \qquad O=P\begin{cases}OH\\NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3.\end{cases}$$

Später zeigten aber A. Michaelis und Schulze,[4] dass diese Chloride sehr beständig sind und selbst durch Kochen nicht zerlegt werden. Sie stellten sie dar durch Erhitzen von 2 Mol. des salzsauren Amins mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = POCl(NHC_6H_5)_2 + 4\,HCl.$$

---

[1] Schroembgens, Inaug.-Diss. Rostock 1900.
[2] Ann. 229, 335.
[3] P. Rudert, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[4] Ber. XXVII, 2574.

Auf dieselbe Weise wurden die primären aromatischen N-Oxychlorphosphine mit primären Aminen gebildet, so das Anilin-N-Oxychlorphosphin $C_6H_5NHPOCl_2$ und das para- und ortho-Toluidin-N-Oxychlorphosphin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NHPOCl_2\end{matrix}$$

durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 1 Mol. salzsaures Amin.

Primäre N-Oxychlorphosphine der sekundären Amine sind in der aromatischen Reihe, z. B. von Diphenylamin und Methylanilin, bekannt. Erstere Verbindung[1] konnte nur dargestellt werden durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Diphenylamin unter Druck, während die letztere viel leichter erhalten wurde. Nach Danziger[2] entsteht dieselbe schon durch einfaches Zusammenbringen von Monomethylanilin und Phosphoroxychlorid, wobei eine so lebhafte Einwirkung erfolgt, dass es zweckmässig ist, das Methylanilin mit Äther zu verdünnen.

In der aliphatischen Reihe hat A. Michaelis[3] primäre N-Oxychlorphosphine und N-Chlorphosphine

$$POCl_2NR_2 \text{ und } PCl_2NR_2$$

dargestellt, Verbindungen, die sich im Vakuum destillieren lassen und einen aromatischen, kampherähnlichen Geruch besitzen. Von Wasser werden sie erst nach längerem Kochen zerlegt. Die Ausführung der Reaktion geschieht ebenfalls in der Weise, dass das sekundäre Amin (2 Mol.) der Chlorverbindung des Phosphors (1 Mol.), nachdem beide Teile zuvor genügend mit Äther verdünnt sind, tropfenweise hinzugefügt wird.

Über die Einwirkung der primären Amine der aliphatischen Reihe auf Phosphoroxychlorid war bis jetzt noch nichts bekannt.

---

[1] Ber. XXVIII, 613.

[2] Danziger, Inaug.-Diss. Rostock 1897.

[3] Ber. XXIX, 710.

Nur in der aromatisch-aliphatischen Reihe sind, wie schon erwähnt wurde, von Schroembgens Versuche ausgeführt. Es ergab sich, dass dort tertiäre Verbindungen leicht, schon durch Wechselwirkung von Benzylamin und Phosphoroxychlorid, entstehen und auch bei geeigneten Mengenverhältnissen ein primäres Oxychlorphosphin $C_6H_5CH_2NHPOCl_2$, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, erhalten wird.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun die durch Wechselwirkung von primären aliphatischen Aminen und Phosphoroxychlorid eintretenden Reaktionen einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Ergebnis ich in dem ersten Teil dieser Arbeit vorlege, während ich in dem zweiten Teil die Umsetzungen der Amine mit dem Monäthoxylderivat des Phosphoroxychlorids $POCl_2OC_2H_5$ beschreiben werde.

Durch Einwirkung der primären Amine auf Phosphoroxychlorid habe ich neben primären Oxychlorphosphinen, $POCl_2NHR$, auch sekundäre, $POCl(NHR)_2$, erhalten. Die primären Verbindungen sind ebenfalls wie die analogen Verbindungen der sekundären Amine im Vakuum destillierbar, aber gegen kochendes Wasser wenig beständig. Die sekundären Körper sind fest und krystallinisch, ihnen analoge von sekundären Aminen sind nicht bekannt.

Durch Einwirkung von wasserfreiem Alkohol (1 Mol.) auf Phosphoroxychlorid (1 Mol.) bildet sich unter Abgabe von Salzsäure Äthoxylphosphoroxychlorid.

In letzterem wird durch aromatische Amine ein Ersatz der beiden Chloratome und der Äthoxylgruppe bewirkt und es werden so die bekannten tertiären N-Phosphinoxyde gebildet. In der aliphatischen Reihe beobachtete ich dagegen bei den sekundären Aminen, dass diese nicht so energisch einwirkten und nur die Chloratome des Äthoxylphosphoroxychlorids, aber nicht die Äthoxylgruppe ersetzten.

Während ich noch durch Umsetzung von 4 Mol. Diäthylamin mit 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid das Äthoxyl bis -Diäthylaminphosphinoxyd

$$O = P \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

darstellen konnte, wurde durch Diisobutylamin nur der Ersatz von einem Chloratom bewirkt und das Oxychlorphosphin

$$O = P - \begin{matrix} OC_2H_5 \\ Cl \\ N(C_4H_9)_2 \end{matrix}$$

gebildet.

Die analogen Oxychlorphosphine erhielt ich durch Einwirkung von 2 Mol. Amin auf 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid. Es liess sich jedoch das Oxychlorphosphin des Diäthylamins nur im Vakuum destillieren und als solches reinigen, da diese Verbindungen beim Erhitzen sehr leicht Chloräthyl abspalteten, indem das Chlor mit dem Äthyl der Äthoxylgruppe im Sinne folgender Gleichung zusammentrat:

$$O = P \begin{matrix} O\ C_2H_5 \\ Cl \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} = PO_2N(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl.$$

Unter geeigneten Bedingungen vollzog sich dieser Austritt von Chloräthyl sehr glatt; ich kam so zu einer interessanten Reihe von Körpern, die ich nach dem schon bekannten, von A. Michaelis und Landmann dargestellten Phosphinobenzol[1] $C_6H_5PO_2$, als N-Phosphinoverbindungen bezeichnete. Von jenem unterscheiden sich diese dadurch, dass die Bindung des organischen Restes an den anorganischen nicht durch Kohlenstoff, sondern durch Stickstoff vermittelt wird.

[1] Ber. XXV, 1748; Ann. d. Chemie 293, 207.

Ausser dem Phosphinobenzol wurde von A. Michaelis und seinen Schülern noch das Phosphinotoluol und das Phosphinopseudocumol durch Einwirkung der Phosphinsäuren auf die Chloride derselben erhalten nach folgender Gleichung, in der R ein aromatisches Radikal bedeuten soll:

$$R.PO(OH)_2 + RPOCl_2 = 2\,RPO_2 + 2\,HCl.$$

Ersichtlich ist, dass sowohl die Bildung dieser Körper, wie die der N-Phosphinoverbindungen durch die grosse Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor herbeigeführt wird.

Experimenteller Teil.

Darstellung sekundärer Oxychlorphosphine mit primären aliphatischen Aminen.

Die Bildung der primären Oxychlorphosphine wurde von mir zuerst angestrebt, indem ich 2 Mol. Amin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid einwirken liess. Aber es bildeten sich so vorzugsweise die sekundären Verbindungen, und erst später erhielt ich die primären bei Anwendung eines grossen Überschusses an Phosphoroxychlorid.

Die ersten Versuche wurden mit Propylamin und Isobutylamin angestellt. Das Phosphoroxychlorid verdünnte ich mit der vierfachen, das Amin mit der dreifachen Gewichtsmenge völlig wasserfreien Äthers, um die sonst zu heftige Einwirkung zu mildern, liess letzteres tropfenweise aus einem Scheidetrichter in die Lösung des Phosphoroxychlorids fliessen, die gut mit Eiswasser gekühlt wurde, und stellte das Reaktionsgemisch circa 1 Stunde bei Seite. Darauf wurde das ausgeschiedene salzsaure Salz abfiltriert, mit wasserfreiem Äther einige Mal gut nachgewaschen und die ätherische Lösung von dem Äther durch Destillation befreit. Es blieb eine ziemlich dicke Flüssigkeit zurück, die sich im Vakuum nicht destillieren liess, sondern zersetzte. In Wasser gegossen, wurden die Verbindungen teilweise fest, doch blieben sie infolge eines sie verunreinigenden Öles leicht harzig.

Durch Ausziehen des letzteren mit Äther, in dem der feste Körper schwer löslich war, gelang es, diesen zu reinigen. Er krystallisierte aus heissem Äther in feinen weissen Nadeln, löste sich langsam in kochendem Wasser, schnell bei Gegenwart von Salpetersäure. Ein Zusatz von Silbernitrat zu dieser Lösung gab einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Das Resultat der jetzt ausgeführten Chlorbestimmung liess darauf schliessen, dass die sekundäre Verbindung vorlag, und dass die sie verunreinigende Substanz tertiäres Phosphinoxyd war. Danach konnte nun angenommen werden, dass ein Versuch, im Sinne folgender Gleichung:

$$POCl_3 + 4\,C_3H_7NH_2 = POCl(NHC_3H_7)_2 + 2\,C_3H_7NH_2HCl$$

ausgeführt, eine grössere Menge des krystallisierten Körpers liefern müsste. Dies war nicht der Fall: Auch hier blieb nach dem Abdestillieren des Äthers eine dicke Flüssigkeit zurück, die sich gegen Wasser ähnlich wie die bei dem ersten Versuch erhaltene verhielt. Nach der Reinigung gewann ich nur eine geringe Menge des krystallinischen Körpers. Erst verschiedene Versuche führten zu der Beobachtung, dass ein bestimmter Überschuss von $POCl_3$ für einen guten Verlauf der Reaktion notwendig war. Ich erzielte 40 % der theoretischen Ausbeute, wenn ich auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid statt 4 Mol. nur $3^1/_2$ Mol. Amin einwirken liess.

Die weitere Ausführung des Versuchs geschah in ähnlicher Weise wie oben angegeben: Es wurde wieder mit wasserfreiem Äther verdünnt, das Amin dem Phosphoroxychlorid tropfenweise zugefügt, das salzsaure Salz abfiltriert und der Äther abdestilliert. Alsdann blieb im Kolben ein Krystallbrei zurück, der zur Reinigung mit Wasser geschüttelt werden musste. Die zurückbleibenden Krystalle wurden abfiltriert, auf dem Thonteller abgepresst und getrocknet, hierauf mit kaltem Äther, in dem sie nur wenig löslich waren, gewaschen und aus heissem Äther, der langsam im Exsikkator durch Absaugen ver-

dunstet wurde, umkrystallisiert. Die Chlor-, Phosphor- und Stickstoffbestimmungen bestätigten die Annahme, dass hier die Bildung des sekundären N-Oxychlorphosphins erfolgt war.

Diese Verbindungen werden durch kaltes Wasser nur langsam, beim Kochen aber sehr bald in salzsaures und phosphorsaures Amin zerlegt. Nach halbstündigem Kochen der Isobutylverbindung $O=PCl(NHC_4H_9)_2$ mit Wasser gab eine direkte Fällung mit Magnesiumgemisch folgende annähernde

Phosphorbestimmung:

0,1724 g Substanz ergaben 0,0631 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 13,6 %.	10,3 %.

Eine vollständige Zersetzung der Substanz durch Erhitzen mit Wasser war also nach dieser Analyse nicht bewirkt worden. Zur quantitativen Bestimmung wurde deshalb die Substanz im Schiessrohr mit Salpetersäure erhitzt.

Sekundäres N-Oxychlorphosphin des primären Propylamins.

$$O=PCl\begin{matrix}<NHC_3H_7\\ \quad NHC_3H_7.\end{matrix}$$

Dieser Körper wurde nach der oben ausgeführten Methode dargestellt. Aus Äther krystallisiert er in feinen weissen Nadeln. Er löst sich auch in heissem Benzol und Petroläther und krystallisiert aus diesen, am besten aus einem Gemisch beider, in feinen seidenglänzenden Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 88° C.

Phosphor- und Chlorbestimmung.

0,2281 g Substanz ergaben 0,1264 g $Mg_2P_2O_7$.

0,2567 g Substanz ergaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
P = 15,6 %	15,4 %
Cl = 17,88 %.	18,15 %.

Sekundäres N-Oxychlorphosphin des primären Isobutylamins.

$$O = PCl(NHC_4H_9)_2.$$

In gleicher Weise wie die vorhergehende analoge Verbindung wurde auch dieses Oxychlorphosphin erhalten. Es krystallisiert ganz ähnlich wie jenes in Nadeln, sowohl aus Äther, als auch aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther. Sein Schmelzpunkt lag in annähernd gleicher Höhe bei 86° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1689 g Substanz gaben 18,5 ccm Stickstoff bei 18° C. und 757 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,3 %.	12,5 %.

Chlorbestimmung.

0,1639 g Substanz ergaben 0,1021 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,6 %.	15,4 %.

Darstellung primärer N-Oxychlorphosphine mit primären aliphatischen Aminen.

Primäres N-Oxychlorphosphin des primären Norm-Propylamins.

$$POCl_2NHC_3H_7.$$

Im Vorhergehenden erwähnte ich schon, dass bei den Versuchen, mit Propylamin und Isobutylamin diese Verbindungen darzustellen, bei der Destillation im Vakuum Zersetzung eintrat, und sich vorzugsweise die sekundären Oxychlorphosphine bildeten. Das primäre N-Oxychlorphosphin des Propylamins erhielt ich aber bei Anwendung

eines grossen Überschusses an Phosphoroxychlorid (auf 2 Mol. $POCl_3$ 1 Mol. $C_3H_7NH_2$), indem ich dieses nur wenig, das Propylamin aber stärker verdünnte. Die Ausführung des Versuchs war folgende:

50 g Phosphoroxychlorid wurden mit der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge, 10 g Propylamin mit der 6fachen Gewichtsmenge wasserfreien Äthers verdünnt. Ich liess dann die Lösung des Propylamins langsam aus einem Scheidetrichter in das Phosphoroxychlorid tropfen, das mit Eiswasser gut gekühlt und geschüttelt wurde, filtrierte das salzsaure Amin ab und entfernte den Äther durch Destillation. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde nun auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert, hierbei der durch die Capillare eintretende Luftstrom gut getrocknet und alsdann der Rückstand mit freier Flamme fraktioniert. Es trat so nur geringe Zersetzung ein, und die Hauptmenge ging bei einem ziemlich konstanten Siedepunkt über. Im Kolben blieb eine zähe Masse zurück. Bei wiederholter Fraktionierung destillierte die Flüssigkeit bei 22 mm Druck und 140° C. Die Verbindung hat einen etwas stechenden Geruch und wird von Wasser schon in der Kälte zerlegt.

Phosphor- und Chlorbestimmung.

0,2502 g Substanz ergaben 0,1610 g $Mg_2P_2O_7$.
0,2470 g Substanz ergaben 0,4020 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
P = 17,6 %	17,9 %
Cl = 40,3 %.	40,2 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2677 g Substanz gaben 20,2 ccm Stickstoff bei 24° C. und 751 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,0 %.	8,3 %.

Primäres N-Oxychlorphosphin des Äthylamins.

$POCl_2 NHC_2 H_5$.

Bei einem ersten Versuch, der in analoger Weise ausgeführt wurde, wie der vorhergehende, erhielt ich nur wenig Ausbeute. Ein besseres Resultat erzielte ich das zweite Mal dadurch, dass ich den Überschuss an Posphoroxychlorid etwas herabsetzte und nur 1 Mol. desselben auf 1 Mol. Äthylamin einwirken liess.

Das erhaltene Äthylamin-Oxychlorphosphin siedete unter 25 mm Druck bei 125° C., wurde durch Wasser ebenfalls leicht zersetzt und hatte einen stechenden Geruch.

Chlorbestimmung.

I. 0,2250 g Substanz ergaben 0,4018 g Ag Cl.
II. 0,1792 g Substanz ergaben 0,3178 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 43,8 %.	44,1 %.	43,8 %.

Einwirkung sekundärer und primärer Amine auf Äthoxylphosphoroxylchlorid.

Äthoxylderivate des Phosphors.

Die Einwirkung von Alkohol auf Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid, gleicht der Zersetzung derselben durch Wasser. Hier treten Hydroxyl- dort Äthoxylgruppen unter gleichzeitiger Abgabe von Salzsäure in die Verbindungen des Phosphors ein. Während jedoch Hydroxylchloride des Phosphors nicht beständig sind, werden Äthoxylchloride desselben leicht erhalten. In Folgendem halte ich mich bei meiner Beschreibung dieser Verbindungen hauptsächlich an die Berichte von Wichelhaus,[1] der diese Äthoxylchloride einer genaueren Untersuchung unterzogen und eingehend beschrieben hat.

[1] Ann. Suppl. VI, 262.

Bei den Umsetzungen der Chlorverbindungen des Phosphors mit Alkohol sind, je nachdem eins, zwei oder drei Chloratome ersetzt werden, drei verschiedene Fälle zu berücksichtigen. Sie mögen durch folgende drei Gleichungen veranschaulicht werden:

I. $POCl_3 + 2\,C_2H_5OH = POCl_2OC_2H_5 + HCl$;

II. $POCl_3 + 2\,C_2H_5OH = POCl(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$;

III. $POCl_3 + 3\,C_2H_5OH = PO(OC_2H_5)_3 + 3\,HCl$.

In derselben Weise reagiert auch das Phosphortrichlorid.

Die nach Gleichung III erhaltenen tertiären Verbindungen sind leicht darzustellende, destillierbare Flüssigkeiten. Dagegen zersetzten sich die durch Einwirkung von 2 Mol. Alkohol entstehenden sekundären Körper bei der Destillation und liessen sich als solche nicht reinigen. Die Bildung der sekundären Verbindung des Phosphortrichlorids wurde aber festgestellt durch Überführung derselben in Äthylphosphorsäure; ebenso wurde die Existenz des Diäthyl-Phosphoroxychlorürs von Wichelhaus durch die Bildung diäthylphosphorsaurer Salze bewiesen: Das unreine Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid wurde vorsichtig in Wasser eingetragen und mit kohlensaurem Blei neutralisiert. Das erhaltene Bleisalz war in Alkohol und Wasser löslich und dem der Diäthylphosphorsäure völlig gleich.

Die Umsetzungen geschehen im Sinne folgender Gleichungen:

I. $POCl(OC_2H_5)_2 + H_2O$
$= POOH(OC_2H_5)_2 + HCl$;

II. $2\,POOH(OC_2H_5)_2 + PbCO_3$
$= Pb[PO(OC_2H_5)_2O]_2 + CO_2 + H_2O$.

Die beiden Monäthoxylderivate des Phosphors lassen sich im Wasserstoffstrom oder im luftverdünnten Raum

destillieren. Hierbei tritt jedoch stets mehr oder weniger geringe Zersetzung durch Abspaltung von Chloräthyl ein, die, wie Chambon und Geuther im Jahre 1876 zeigten, beim Erhitzen der Verbindungen auf 160° C. vollständig ist. Sie fanden bei dieser Abgabe von Äthylchlorid als Zersetzungsprodukte des Äthoxylchlorphosphins „Phosphorpentoxyd, Phosphortrichlorid und amorphen Phosphor" und beim Äthoxyloxychlorphosphin „Phosphorpentoxyd und Phosphoroxychlorid."

Monäthoxylphosphoroxychlorid.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist von Wichelhaus folgenderweise angegeben:

Auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid lässt man 1 Mol. völlig wasserfreien, kurz vorher über Natrium destillierten, Alkohol einwirken. Der Alkohol wird aus einem Scheidetrichter langsam zu dem gut mit Eis gekühlten Phosphoroxychlorid tropfenweise hinzugefügt, durch circa zweistündiges Einleiten trockner Kohlensäure bei Abschluss jeglicher Feuchtigkeit die Hauptmenge der Salzsäure vertrieben, alsdann die Reaktionsflüssigkeit im Wasserstoffstrom destilliert und die bei 167° C. übergehende Fraktion getrennt aufgefangen.

Eine grössere Ausbeute, circa 75 % des angewendeten Phosphoroxychlorids wird erhalten, wenn man das Einwirkungsprodukt zuerst im luftverdünnten Raum destilliert. Man verfährt am besten folgendermassen:

Nachdem durch etwa zweistündiges Einleiten trockner Kohlensäure die Hauptmenge der Salzsäure vertrieben ist, wird das Einwirkungsprodukt im Vakuum destilliert, indem man durch die Capillare einen starken, gut getrockneten Luftstrom eintreten lässt. Noch vorhandene Salzsäure und unverbrauchtes Phosphoroxychlorid werden während der Destillation von der Saugpumpe völlig weggesogen. Das Destillat, bei gewöhnlichem Druck einer nochmaligen Fraktion unterworfen, zersetzte sich alsdann nur noch sehr wenig und zeigte einen konstanten Siedepunkt.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,2322 g Substanz ergaben 0,4490 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 43,55 %.	43,49 %.

Darstellung von Äthoxyl- bis -Diäthylamin-Phosphinoxyd.

$$O=P\begin{cases}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2.\end{cases}$$

Auf 4 Mol. Diäthylamin liess ich 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid einwirken, indem ich letzteres aus einem Tropftrichter zu dem mit Wasser gut gekühlten Diäthylamin allmählig hinzufliessen liess.

Die beiden genannten Flüssigkeiten wurden zuvor mit wasserfreiem Benzol verdünnt, so dass das Einwirkungsprodukt durch die Abscheidung des salzsauren Diäthylamis nicht breiartig erstarrte, sondern ein bequemes Umschütteln des Kolbeninhaltes stattfinden konnte. Darauf wurde das salzsaure Diäthylamin abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen, und die Benzollösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich wieder salzsaures Salz ausgeschieden. Dieses filtrierte ich ab, destillierte das Benzol im Wasserbade über und unterwarf den Rückstand der Destillation im Vakuum. Unter einem Druck von 15 mm ging bei 140° C. eine klare, gelbe, stark brenzlich riechende Flüssigkeit über.

Dieselbe löste sich in Wasser, schied sich auf Zusatz von kohlensaurem Natrium wieder ab und konnte mit Äther unzersetzt ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung wurde mit ausgeglühter Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer nochmaligen Fraktion im Vakuum unterworfen. Das Destillat war alsdann eine wasserhelle, angenehm nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit.

Der Körper musste dieser Reinigung unterworfen werden, da erst dann ein analysenreines Präparat gewonnen wurde.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1622 g Substanz ergaben 0,3036 g CO_2 und 0,1558 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,8 %	51,0 %
H = 10,5 %.	10,6 %.

Phosphorbestimmung.

I. 0,2992 g Substanz ergaben 0,1398 g $Mg_2P_2O_7$;
II. 0,2612 g Substanz lieferten 0,1250 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
P = 13,1 %.	13,05 %.	13,3 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1752 g Substanz gaben 18,0 ccm Stickstoff bei 180° C. und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,8 %.	11,9 %.

Da die Verbindung gegen Salzsäure beständig war, versuchte ich auch ein Platindoppelsalz darzustellen, indem ich die salzsaure Lösung mit Platinchlorid erhitzte, wobei Trübung eintrat.

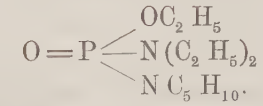
Beim Eindampfen hinterblieb ein Rückstand, der teils ölig war, teils eine krystallinische Masse bildete. Das Gemisch wurde auf einen Thonteller gestrichen und mit Äther ausgewaschen. Es blieben dunkelgelbe Krystalle zurück, die ich aus Wasser umkrystallisieren konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 217° C. Es war jedoch Zersetzung eingetreten, indem sich nicht das Doppelsalz der Verbindung, sondern das des Diäthylamins gebildet hatte; denn das zur Vergleichung dargestellte Doppelsalz hatte dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt.

Mit Pikrinsäure gelang es ebenso wenig, ein Doppelsalz zu bilden.

Den ersten Versuch zwecks Darstellung von Äthoxyl-bis-Diäthylaminphosphinoxyd hatte ich in ätherischer Lösung ausgeführt und hierbei unterlassen, die Reaktionsflüssigkeit am Rückflusskühler zu kochen. Bei der Destillation im Vakuum verdickte sich der Kolbeninhalt, das Thermometer stieg bei weiterem Erhitzen bis 180° C., und es ging alsdann eine dicke, ölige Flüssigkeit über, die aber schon im Ansatzrohr zu einer weissen, festen Masse erstarrte. Sie löste sich in Äther und krystallisierte beim Verdunsten desselben in feinen weissen Nadeln wieder aus. Der Schmelzpunkt lag bei 103° C. Die Krystalle waren vollständig chlorfrei. Das tertiäre Phosphinoxyd $PO[N(C_2H_5)_2]_3$ konnte aber nicht vorliegen, da dasselbe, von Werner schon dargestellt, flüssig ist.

Meine wiederholten Versuche, von dieser festen Verbindung eine grössere Ausbeute zu gewinnen, zeigten dann, dass bei Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse (2 Mol. $(C_2H_5)_2NH$ + 1 Mol. $POCl_2OC_2H_5$) ein Ersatz nur des einen Chloratoms im Äthoxylphosphoroxychlorid stattfindet und aus dem gebildeten Äthoxyl-Diäthylamin-Oxychlorphosphin infolge einer beim Erhitzen leicht eintretenden Zersetzung der feste Körper entsteht.

Darstellung des Äthoxyl-Diäthylamin-Piperidin-Phosphinoxyds.



Dieses gemischte Phosphinoxyd erhielt ich durch Einwirkung von 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Äthoxyl-Diäthylamin-Oxychlorphosphin. Beide Teile verdünnte ich mit wasserfreiem Äther; das Piperidin wurde dann dem Oxychlorphosphin tropfenweise aus einem Scheidetrichter hinzugefügt, das salzsaure Piperidin abfiltriert und mit wasserfreiem Äther nachgewaschen, der Äther von der

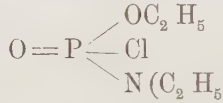
Lösung abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Ich erhielt eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 140° C. siedete.

Stickstoffbestimmung.

0,2032 g Substanz gaben 19,8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,29 %.	11,55 %.

Darstellung des Äthoxyl-Diäthylamin-Oxychlorphosphins.



Auf 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid liess ich 2 Mol. Diäthylamin einwirken. Letzteres wurde, mit der dreifachen Gewichtsmenge wasserfreien Äthers verdünnt, allmählich zu dem in circa der fünffachen Menge wasserfreien Äthers gelösten Oxychlorphosphin tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion trat sofort bei Abscheidung von salzsaurem Diäthylamin unter Wärmeentwicklung ein, so dass es nötig war, den Kolben gut zu kühlen und umzuschwenken. Nach einstündigem Stehen filtrierte ich das salzsaure Diäthylamin von der ätherischen Lösung ab und wusch es wiederholt mit wasserfreiem Äther nach. War dann die Lösung durch Destillation auf dem Wasserbade von Äther befreit, so blieb eine stark aromatisch riechende Flüssigkeit zurück. Dieselbe konnte im Vakuum destilliert werden, jedoch nur dann, wenn sie während der ganzen Ausführung des Versuches vor Feuchtigkeit gut geschützt worden war. Sie siedete bei 113° C. unter einem Druck von 18 mm, zeigte sich gegen kaltes Wasser beständig und hatte einen stark Pfeffermünz ähnlichen Geruch.

Chlorbestimmung.

I. 0,1946 g Substanz gaben 0,1380 g Ag Cl;
II. 0,3351 g Substanz gaben 0,2432 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 17,79 %.	17,5 %.	17,9 %.

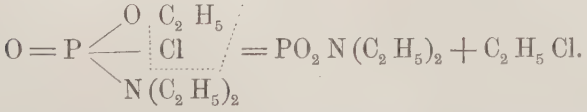
Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

I. 0,3132 g Substanz verbrauchten 15,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure;

II. 0,3300 g Substanz verbrauchten 16,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 7,01 %.	6,79 %.	7,09 %.

Wie schon vorhin bemerkt wurde, zersetzte sich die Verbindung beim Erhitzen in Vakuum sehr leicht. Das Zurücksteigen des Quecksilbers im Vakuummeter zeigte an, dass eine starke Gasentwicklung eintrat, und es entstand eine grosse Menge des festen Körpers. Es konnte angenommen werden, dass eine Chloräthyl-abspaltung in folgender Weise stattfinde:



$$O=P\begin{cases}O\,C_2H_5\\Cl\\N(C_2H_5)_2\end{cases}=PO_2N(C_2H_5)_2+C_2H_5Cl.$$

Da aber ein derartiger Verlauf der Reaktion im Sinne dieser Gleichung ungewöhnlich erschien, musste es wünschenswert sein, diese Annahme durch Belege zu stützen. Das geschah einmal durch den Nachweis, dass thatsächlich Chloräthyl abgespalten wurde und dann durch die Umsetzung des erhaltenen festen Körpers mit Phosphor-pentachlorid, wodurch Diäthylamin-Oxychlorphosphin und Phosphoroxychlorid entstanden.

Chloräthlyabspaltung.

Darstellung des Phosphino-Diäthylamins.

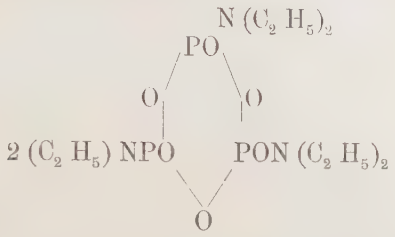
$PO_2 N(C_2 H_5)_2$.

Das unreine, nicht vorher destillierte Äthoxyl-Diäthylamin-Oxychlorphosphin wurde in einem Reagensglase, in dessen oberer Öffnung ein mit einem Glasrohr durchbohrter Kork steckte, erhitzt. Bei 150° C. begann eine gleichmässige Gasentwicklung. Das Gas brannte, an der Spitze des Glasrohres angezündet, mit grüngesäumter Flamme und verdichtete sich beim Durchleiten durch ein gebogenes, stark gekühltes Rohr. Es konnte demnach als sicher betrachtet werden, dass sich in der That Chloracethyl abspaltete. Nach Beendigung der Gasentwicklung hinterblieb in dem Reagensrohr eine gelbe, dickflüssige Masse, die beim Erkalten fest und krystallinisch wurde.

Um die reine Verbindung zu erhalten, löste ich das Rohproduct unter Erwärmen in Benzol, wobei die meisten Verunreinigungen schon zurückblieben, filtrierte die Lösung und verdunstete sie langsam durch Absaugen im Exsikkator. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden dann auf dem Thonteller mit kaltem wasserfreien Äther gewaschen und durch Kochen am Rückflusskühler in heissem Äther gelöst. Die filtrierte Lösung brachte ich sofort in den Exsikkator und verdunstete den Äther wieder langsam durch Absaugen. Der Körper krystallisierte alsdann in feinen weissen Nadeln. Er ist unzersetzt löslich in wasserfreiem Äther und Benzol; auch zeigt er sich gegen wasserfreien Alkohol sehr beständig, aus dessen Lösung er beim Verdunsten im evacuierten Exsikkator in warzenförmigen Krystallen sich wieder abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 103° C.

Die Analysen gaben gute, mit dem berechneten Prozentgehalt übereinstimmende Resultate, die Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $[(C_2 H_5)_2 N . PO_2]_3$, sodass

die Constitution der Verbindung als sechsgliedriger Ring angenommen werden kann:



Phosphorbestimmung.

I. 0,2157 g Substanz gaben 0,1747 g $Mg_2 P_2 O_7$;
II. 0,1985 g Substanz gaben 0,1640 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
P = 22,9 %.	22,6 %.	23,0 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2270 g Substanz gaben 0,2982 g CO_2 und 0,1478 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 35,5 %	35,8 %
H = 7,4 %.	7,2 %.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,1532 g Substanz ergab 14,3 ccm Stickstoff bei 21° C. und 753 mm Barometerstand.

II. 0,2004 g Substanz ergab 18,6 ccm Stickstoff bei 20° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden.	
	I.	II.
N = 10,37 %.	10,5 %.	10,6 %.

Molekulargewichtsbestimmung.
Angewandte Menge Benzol = 20 °.
Constante des „ = 50.

g Substanz	0,1508	0,2008	0,3800
Temp.-Erniedrigung .	0,100	0,130	0,220
Gef. Molekulargewicht	377	384	431

1faches Molekulargewicht = 135.
3faches „ = 405.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phosphinodiäthylamin.

Das Phosphinodiäthylamin kann betrachtet werden als Derivat des Diäthylaminoxychlorphosphin $POCl_2N(C_2H_5)_2$, dessen Chloratome durch Sauerstoff vertreten sind. Phosphorpentachlorid konnte daher in folgender Weise auf Phosphinodiäthylamin einwirken:

$$PO_2N(C_2H_5)_2 + PCl_5 = POCl_2N(C_2H_5)_2 + POCl_3.$$

Zur Ausführung des Versuches wurde 1 Mol. Phosphinodiäthylamin mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid im Schiessrohr 2 Stunden auf 130 ° C. erhitzt, alsdann die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum destilliert. Das Phosphoroxychlorid wurde von der Saugpumpe fast völlig weggesogen und unter 10 mm Druck bei 100 ° C. destillierte eine klare Flüssigkeit, die stark nach Pfeffermünz roch und durch Wasser, selbst beim Kochen, nicht zerlegt wurde. Durch den Geruch, den Siedepunkt und die Beständigkeit des Körpers gegen Wasser konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass sich das Diäthylaminoxychlorphosphin gebildet hatte.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phosphinodiäthylamin.

Das Phosphinodiäthylamin wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst und starkes wasserfreies, alkoholisches Ammoniak hinzugefügt. Nach Verlauf von 5 Stunden hatten sich feine, seidenglänzende Nadeln ausgeschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, auf dem Thonteller abgepresst und im Exsikkator getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1470 g Substanz gaben 0,1726 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,57 %	32,0 %
H = 8,5 %.	8,6 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1420 g Substanz gaben 23,0 ccm Stickstoff bei 19 ° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,4 %.	18,6 %.

Nach dem Ergebnis dieser Analysen musste angenommen werden, dass die Reaktion im Sinne folgender Gleichung erfolgt war:

$$PO_2N(C_2H_5)_2 + NH_3 = O:P\begin{matrix}OH\\NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Zu erwarten war noch die Bildung des sauren Ammoniumsalzes von der Zusammensetzung

$$O:P\begin{matrix}OH\\ONH_4\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

In letzterer Verbindung wären aber nur 28,2 % C. und 16,4 % N enthalten.

Es hatte sich also durch Addition von Ammoniak die Diäthylamin-N-amidophosphinsäure gebildet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 144° C.

Darstellung von Phosphino-Dipropylamin.

$PO_2 N(C_3 H_7)_2$.

In analoger Weise, wie das Äthoxyl-Diäthylamin-Oxychlorphosphin, wurde auch das Äthoxyl-Oxychlorphosphin des Dipropylamins dargestellt. Es konnte jedoch nicht mehr durch Destillation im Vakuum gereinigt werden, da hier schon bei circa 100° C. eine Abspaltung von Chloräthyl eintrat. Durch weiteres Erhitzen wurde diese zu Ende geführt und die so gebildete Phosphinoverbindung überdestilliert. Sie siedete unter einem Druck von 10 mm bei 240° C. und ging fast unzersetzt über. Ich erhielt eine klare, sehr dicke Flüssigkeit, die nicht fest wurde, weder durch Reiben mit einem scharfen Glasstabe, noch in der Kältemischung, noch nach längerem Stehen im Exsikkator. Sie war unzersetzt und leicht löslich in wasserfreiem Äther und Benzol. Die alkoholische Lösung zeigte sich nicht so beständig.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben ebenfalls das dreifache Molekül.

Phosphorbestimmung.

0,2334 g Substanz ergab 0,1594 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 19,01 %.	19,04 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1788 g Substanz gab 13 ccm Stickstoff bei 13° C. und 751 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,5 %.	8,4 %.

Molekulargewichtsbestimmung.
Angewandte Menge Benzol = 20°.
Konstante des „ = 50.

g Substanz	0,145	0,2081	0,2366
Temp.-Erniedrigung .	0,076	0,110	0,12
Gef. Molekulargewicht	476,9	473	493

1faches Molekulargewicht = 163.
3faches „ = 489.

Darstellung des Phosphino-Diisobutylamins.

$PO_2N(C_4H_9)_2$.

Durch Diisobutylamin wird, selbst bei Anwendung eines Überschusses desselben im Äthoxylphophoroxychlorid, nur ein Chloratom ersetzt. Das Oxychlorphosphin wurde dargestellt durch Einwirkung von 2 Mol. Diisobutylamin auf 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid. Ich verdünnte beide Teile mit wasserfreiem Benzol und liess das Amin langsam aus einem Scheidetrichter zu dem Chlorid tropfen. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler noch eine Stunde erhitzt, das salzsaure Diisobutylamin abfiltriert und nachgewaschen, und die Lösung durch Destillation auf dem Wasserbade von Benzol befreit. Der Rückstand wurde hierauf im Vakuum destilliert. Bei circa 100° C. begann die Chloräthylabspaltung, die bei weiterem Erhitzen glatt verlief. Das gebildete Phosphino-Diäthylamin destillierte alsdann unter einem Druck von 15 mm bei 255° C. als dicke, zähe Flüssigkeit. Dieselbe wurde, in einer Krystallisierschale mit dem Glasstabe gerieben, fest und zeigte nun krystallinisches Gefüge. In Äther und Benzol war sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt lag bei 79° C.

Phosphorbestimmung.

0,1028 g Substanz ergab 0,0588 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,23 %.	15,97 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1796 g Substanz ergab 12,1 ccm Stickstoff bei 19° C. und 755 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,3 %.	7,6 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1832 g Substanz ergab 0,3374 g CO_2 und 0,1601 $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,2 %	50,2 %
H = 9,4 %.	9,7 %.

Über N-Phosphinoverbindungen der aromatischen Reihe.

Bei den Versuchen, die ich in der aromatischen Reihe durch Einwirkung von 2 Mol. Piperidin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin auf 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid ausführte, erhielt ich ebenfalls Äthoxyl-Oxychlorphosphine, die beim Erhitzen bei circa 105° C. Chloräthyl abspalteten und infolge dessen nicht im Vakuum destilliert werden konnten. Die gebildeten N-Phosphinoverbindungen liessen sich jedoch weder durch Destillation noch durch Krystallisation reinigen. Sie stellten amorphe, leicht zerlegbare Körper dar, die in allen indifferenten Lösungsmitteln, wie wasserfreiem Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, unlöslich oder nur spurenweise löslich waren. Sie krystallisierten auch nicht, wenn sie mit Benzol unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt wurden. In Alkohol und Eisessig lösten sie sich; auf Zusatz von Äther entstand dann eine Trübung oder ein flockiger Niederschlag, der sich jedoch beim Reiben und Rühren mit

einem Glasstabe nach einiger Zeit zusammenballte und schliesslich in Form öliger Tropfen an die Gefässwandung sich absetzte.

Das Phosphinopiperidin erhielt ich als eine harzartige, klebende Masse. Auf 1 Mol. Äthoxylphosphoroxychlorid liess ich 2 Mol. Piperidin einwirken, indem ich beide Teile mit Äther verdünnte und das Amin tropfenweise dem gut gekühlten Chlorid zufügte. Das salzsaure Piperidin wurde alfiltriert, in Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum erhitzt. Nachdem die Chloräthylabspaltung beendet war, blieb eine dicke, zähe, flüssige Masse zurück, die beim Erkalten harzartig fest wurde. Sie musste sofort in den Exsikkator gebracht werden, da sie an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit bald dünnflüssig wurde. Methylanilin und Äthylanilin wirkten bedeutend langsamer auf das Chlorid ein. Statt Äther wurde daher Benzol zur Verdünnung angewandt — um einen höheren Siedepunkt zu erzielen — und das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Diese Verdünnung war nicht notwendig, wenn das Äthoxylphosphoroxychlorid gut mit Eiswasser gekühlt und das Amin aus einem Scheidetrichter tropfenweise hinzugefügt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann zwei Stunden bei Seite gestellt und nach vorheriger Verdünnung mit Äther zwecks Abscheidung des salzsauren Amins filtriert. Das erhaltene Oxychlorphosphin wurde zur Darstellung der Phosphinoverbindung im Reagensrohr erhitzt.

Das Phoshpinomethylanilin erhielt ich als glasige, amorphe Masse, die, fein zerrieben, ein amorphes Pulver gab, das an der Luft leicht Feuchtigkeit aufnahm. Die Analysen gaben annähernd richtige Resultate:

Phosphorbestimmung.

0,1796 g Substanz ergab 0,1220 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 18,3 %.	18,5 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2616 g Substanz ergab 19,3 ccm Stickstoff bei 12 ° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,2 %.	8,7 %.

Das Phosphinoäthylanilin war ebenfalls eine glasartige Masse, die aber schon beim Zerreiben im Mörser feucht wurde, indem sich das erhaltene Pulver zusammenballte.

Phosphorbestimmung.

0,2366 g Substanz gab 0,1306 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,9 %.	15,4 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1835 g Substanz ergab 12,2 ccm Stickstoff bei 13 ° C. und 754 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,6 %.	7,7 %.

Über N-Phosphinoverbindungen primärer Amine der aliphatischen Reihe.

Die Äthoxyloxychlorphosphine der primären Amine konnten gleichfalls nicht im Vakuum destilliert werden, da auch hier die Chloräthylabspaltung (bei circa 55 ° C.) eintrat unter Bildung von Phosphinoverbindungen. Die Darstellungsmethode derselben war folgende:

Das Äthoxylphosphoroxychlorid (1 Mol.) und das Amin (2 Mol.) wurden mit wasserfreiem Äther verdünnt. Letzteres liess ich aus einem Scheidetrichter langsam zu dem Chlorid tropfen. Die Reaktion trat sofort unter Abscheidung von salzsaurem Amin ein. Dieses wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen, und die Lösung durch Destillation auf dem Wasserbade von Äther befreit. Das gebildete Oxychlorphosphin wurde nun in einem Reagensglase erhitzt. Bei circa 55 ° C. begann die Chloräthyl-

abspaltung, die Reaktionsflüssigkeit blähte sich infolge des entweichenden Gases auf, und nach beendeter Reaktion war das ganze Reagensrohr mit einer leichten, trockenen, weissen, porösen Masse angefüllt, die krystallinisches Gefüge zeigte. An der Luft zersetzte sich diese unter Aufnahme von Feuchtigkeit, indem sie zerfloss. Sie löste sich nur in Eisessig. Ein Zusatz von Äther bewirkte in dieser Lösung eine stark milchige Trübung, die nach Verlauf von einer halben Stunde wieder verschwand, indem sich ölige Tropfen an die Glaswandung ansetzten. Im Vakuum waren diese N-Phosphinoverbindungen auch nicht destillierbar.

Das Phosphino-norm-Butylamin erhielt ich als eine weisse feste Masse, die anfing, bei 92° C. zu schmelzen, bei 100° C. aber erst durchsichtig wurde.

Phosphorbestimmung.

0,2762 g Substanz gab 0,2324 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 22,9 %.	23,4 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2011 g Substanz ergab 17,7 ccm Stickstoff bei 14° C. und 749 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,3 %.	10,2 %.

Das Phosphinoäthylamin war ein leichter, fester Körper, dessen Schmelzpunkt bei 282°—285° C. lag.

Die Analysen gaben nur ungenaue Resultate:

Phosphorbestimmung.

0,1764 g Substanz gab 0,2074 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 29,0 %.	32,6 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1496 g Substanz gab 14,4 ccm Stickstoff bei 11° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,0 %.	11,5 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt. Diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir zu Teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.